

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 809 829

②① N° d'enregistrement national :

00 07145

⑤① Int Cl⁷ : G 03 F 7/004, C 08 L 53/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 05.06.00.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 07.12.01 Bulletin 01/49.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : PRAT EVELYNE et DESTARAC
MATHIAS.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ NOUVELLE COMPOSITION PHOTOSENSIBLE POUR LA FABRICATION DE PHOTORESIST.

⑤⑦ La présente invention concerne une nouvelle compo-
sition photosensible pour photorésist ainsi qu'un système
comprenant un substrat et un photorésist obtenu à partir de
cette nouvelle composition.

La composition photosensible pour photorésist com-
prend un copolymère à blocs hydrophobes dont au moins
un bloc est un bloc hydrophobe capable de générer un bloc
hydrophile et comprenant à son extrémité un groupe choisi
parmi les dithioesters, thioéthers-thiones, dithiocarbamates
et xanthates, et un composé photoactif capable de générer
sous l'effet d'un rayonnement une espèce active réagissant
avec le bloc hydrophobe pour générer le bloc hydrophile.

FR 2 809 829 - A1



BEST AVAILABLE COPY

NOUVELLE COMPOSITION PHOTSENSIBLE POUR LA FABRICATION DE PHOTORESIST

La présente invention concerne une nouvelle composition photosensible pour photorésist ainsi qu'un système comprenant un substrat et un photorésist obtenu à partir
5 de cette nouvelle composition

Dans le domaine de la micro-électronique, il est toujours d'actualité de développer des systèmes électroniques qui permettent d'augmenter la densité de stockage d'information sur le système. Lorsque ces systèmes sont obtenus par lithographie, un moyen d'augmenter la densité d'information stockée est d'améliorer la résolution
10 lithographique. Cette résolution lithographique est d'autant meilleure que les photorésists utilisés dans ces systèmes sont exposés à des longueurs d'ondes faibles.

Il existe plusieurs types de photorésists. Les résines novolac sont couramment utilisées comme photorésist à des expositions à 365 nm, les résines phénoliques linéaires, par exemple des dérivés du p-hydroxystyrène, sont couramment utilisées à
15 des expositions à 248 nm.

Ces compositions photorésists comprennent un composé photoactif et un polymère ayant des groupes latéraux particuliers. Le composé photoactif sous l'effet du rayonnement libère une espèce active susceptible de libérer les groupes latéraux du polymère pour produire des chaînes polymères de polarité très différente du polymère précurseur rendant celui-ci partiellement soluble dans le développeur. Le composé
20 photoactif est en général un générateur d'acide, l'acide ainsi généré catalysant la réaction de séparation des groupes latéraux du polymère. A partir d'un polymère précurseur hydrophobe, l'espèce réactive générée par l'exposition permet de modifier sélectivement la polarité du polymère rendant les parties exposées hydrophile. Par le
25 traitement du polymère obtenu avec un développeur, on obtient soit un photorésist positif lorsque le développeur est un solvant polaire, par exemple l'alcool, ou une solution aqueuse de préférence basique, soit un photorésist négatif en utilisant un développeur organique.

Les résines novolac, exposées à des longueurs d'ondes inférieures à 365 nm ou
30 les résines phénoliques exposées à une longueur d'onde inférieure à 248 nm, absorbent fortement ces rayonnements ce qui diminue l'activité du composé photoactif présent entre la surface et l'épaisseur du polymère.

Pour obtenir une bonne résolution à des longueurs d'ondes inférieures à 248 nm, il est connu d'utiliser de dérivés méthacryliques, par exemple le poly(tert-butyl méthacrylate) ou des dérivés du norbornène. Ces photorésists peuvent être utilisés à
35 une longueur d'onde d'exposition de 193 nm.

Par l'utilisation de telles compositions sur des substrats semi-conducteurs, on obtient des systèmes microélectroniques ayant une résolution améliorée par rapport à la résolution obtenue avec des résines novolacs à 365 nm ou des résines phénoliques à 248 nm.

5 Cependant, les photorésists à base de ces dérivés méthacrylate ou norbornène présentent une faible résistance mécanique lors de l'étape de gravure chimique.

Des compositions photosensibles comprenant des polymères à blocs particuliers ont aussi été décrits. Cependant, les polymères décrits dans ces exemples ne sont pas faciles à fabriquer de façon industrielle.

10 Le but de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions photosensibles pour photorésist qui peuvent être utilisées avec un rayonnement s'étendant de l'UV lointain au visible.

Un second but de l'invention est de fournir de nouvelles compositions photosensibles permettant d'obtenir des photorésists ayant de bonnes propriétés mécaniques tout en conservant une sensibilité élevée.

15 Un autre but de l'invention est de fournir des systèmes électroniques par lithographie ayant une résolution et un contraste élevés.

Ces buts sont atteints par la présente invention qui concerne une composition photosensible pour photorésist qui comprend un copolymère à blocs hydrophobes dont au moins un bloc est un bloc hydrophobe capable de générer un bloc hydrophile et comprenant à son extrémité un groupe choisi parmi les dithioesters, thioethers-thiones, dithiocarbamates et xanthates, et un composé photoactif capable de générer sous l'effet d'un rayonnement une espèce active réagissant avec le bloc hydrophobe pour générer le bloc hydrophile.

25 Ce type de copolymère à blocs est avantageusement obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée facile à mettre en œuvre industriellement et qui permet d'obtenir des copolymères à blocs à faible indice de polydispersité. Il permet d'obtenir des copolymères à partir de monomères de nature variée. On peut ainsi faire largement varier les propriétés chimiques et mécaniques du photorésist obtenu à partir de ces copolymères à blocs.

30 Dans le cadre de l'invention, une composition photorésist est une composition photosensible utilisée pour le transfert d'une image sur un substrat.

Selon l'invention, le bloc hydrophobe capable de générer un bloc hydrophile comprend des groupes latéraux qui, sous l'action de l'espèce active, se séparent du polymère pour générer le bloc hydrophile.

35

Cette modification partielle de la polarité du polymère permet la dissolution du polymère soit dans un solvant polaire pour les photorésists positifs soit dans un solvant apolaire pour les photorésists négatifs lors du développement.

Dans la suite de la description, il est fait référence à des photorésists positifs.

5 Cependant, cet enseignement est directement applicable aux photorésists négatifs.

Les polymères préférés utiles dans la présente invention sont des polymères obtenus par voie radicalaire qui comprennent des groupes latéraux pouvant subir une acidolyse permettant de produire des chaînes macromoléculaires de polarité différente de celle du polymère précurseur à bloc hydrophobe.

10 Selon un premier mode de réalisation de la présente invention, le bloc hydrophobe capable de générer un bloc hydrophile sous l'effet de l'espèce active peut être obtenu à partir d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé choisi parmi les esters (méth)acryliques.

Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide
15 méthacrylique avec les alcools en C₁-C₁₂ hydrogénés ou fluorés, de préférence C₁-C₈. Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle. L'acrylate de t-butyle, le
20 méthacrylate de t-butyle, le tétrahydropyranil méthacrylate, l'heptafluoropropylméthyl méthacrylate, le pentadecafluoroheptylméthacrylate sont particulièrement préférés.

Selon un second mode de réalisation, le bloc hydrophobe est obtenu à partir de monomères styréniques choisi parmi les alkoxystyrènes. De tels monomères sont, par exemple, le p-t-butoxystyrène, le p-acétoxystyrène, le p-triméthylsilyloxystyrène, le m-t-
25 butoxystyrène.

Les polymères préférés sont des polymères comprenant un bloc poly(p-t-butoxycarbonyloxy-alpha-méthylstyrène, poly(p-t-butoxycarbonyloxystyrène, poly(t-butyl p-vinyl benzoate, poly(t-butyl-isopropenylphényloxyacétate, poly(t-butyl méthacrylate), poly(t-butoxystyrène), poly(p-acétoxystyrène).

30 Lorsque les groupes latéraux sont à fonction ester, le bloc hydrophile résultant de l'action de l'espèce active comprend des groupes à fonction acide. Lorsque les groupes latéraux sont à fonction alkoxy, le bloc hydrophile résultant comprend des fonctions hydroxy. Les polymères préférés sont des polymères comprenant un bloc hydrophobe ayant des groupes latéraux à fonction ester par exemple un groupe ester t-butyle de
35 l'acide carboxylique, les t-butyl carbonate d'hydroxy styrène, ces groupes pouvant être substitués par des radicaux trityle, benzyle, benzhydryle.

Le polymère de l'invention peut être un homopolymère ou un copolymère multibloc, de préférence diblocs.

Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère à bloc comprend un bloc hydrophobe qui ne génère pas de bloc hydrophile sous l'action de l'espèce active. Ce
 5 bloc hydrophobe qui ne génère pas de bloc hydrophile peut être obtenu à partir de monomères à insaturations éthyléniques choisis parmi les monomères esters (meth)acryliques ou styréniques, seuls ou en mélange. Ces monomères peuvent être du même type que ceux décrits précédemment sauf qu'ils ne contiennent pas de groupes capables de générer un bloc hydrophile dans les conditions d'utilisation d'un
 10 photorésist.

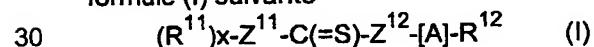
Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le copolymère à blocs est un copolymère dibloc dont le second bloc est un bloc hydrophobe qui ne génère pas de bloc hydrophile sous l'action de l'espèce active. Lorsqu'on utilise un tel copolymère, lors du développement du photorésist, il existe un effet de micellisation
 15 du système qui favorise la cinétique de développement du photorésist.

De plus, l'utilisation d'un tel polymère permet d'augmenter la quantité de monomères hydrophobes qui ne génèrent pas de bloc hydrophile dans le copolymère à blocs et d'obtenir ainsi des photorésists qui ont une stabilité dimensionnelle améliorée.

20 Par le choix de la nature des monomères entrant dans la composition du copolymère bloc et la polydispersité de ce copolymère, on peut faire varier les propriétés chimiques et/ou mécaniques de la couche photorésist.

Dans le cadre de l'invention, la définition de bloc inclut aussi bien les blocs obtenus à partir d'un seul type de monomère que ceux constitués d'un polymère statistique. Par exemple, un copolymère dibloc peut comprendre un premier bloc
 25 obtenu à partir du styrène et un second bloc constitué d'un polymère statistique de deux monomères méthacrylate.

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs correspond à la formule (I) suivante



formule dans laquelle :

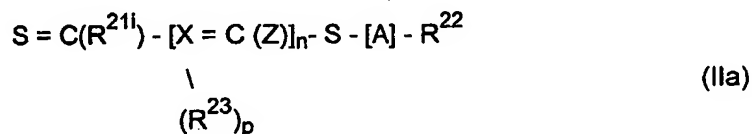
- Z^{11} représente C, N, O, S ou P,
- Z^{12} représente S
- 35 - R^{11} et R^{12} , identiques ou différents, représentent :
 . un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
 ou

- . un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
ou
- . un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,
ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes
phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes :
- 5 alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy
(-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyl,
alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, phthalimido, maleimido,
succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène,
10 allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, les groupes présentant un
caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides
carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde
d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium
quaternaires),
- 15 R représentant un groupe alkyle ou aryle,
- x correspond à la valence de Z¹¹ ou bien
- x vaut 0 et dans ce cas, Z¹¹ représente un radical phényle, alcène, ou alcyne,
éventuellement substitué par un groupe alkyle ; acyle ; aryle ; alcène ou alcyne
éventuellement substitué ; un cycle carboné éventuellement substitué, saturé,
20 insaturé, ou aromatique ; un hétérocycle éventuellement substitué, saturé ou
insaturé ; des groupes alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl (-COOR) ; carboxy
(-COOH) ; acyloxy (-O₂CR) ; carbamoyle (-CONR₂) ; cyano (-CN) ;
alkyl-carbonyl ; alkylaryl-carbonyl ; aryl-carbonyl ; arylalkyl-carbonyl ;
phthalimido ; maleimido ; succinimido ; amidino ; guanidino ; hydroxy (-OH) ; amino
25 (-NR₂) ; halogène ; allyle ; époxy ; alkoxy (-OR), S-alkyle ; S-aryle ; des groupes
présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides
carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde
d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium
quaternaires) ;
- 30 - A représente une chaîne polymère comprenant le bloc hydrophobe capable de
générer un bloc hydrophile.

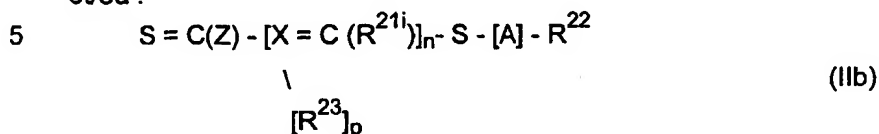
Ce type de polymère a été décrit dans les demandes de brevets WO 98/58974
et WO 99/35178. On pourra donc se référer à la description de ces deux demandes
de brevets pour les définitions préférées des divers groupements et radicaux, de
35 même que pour leur préparation.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le copolymère à blocs
correspond aux formules suivantes (IIa) et (IIb):

6



et/ou :



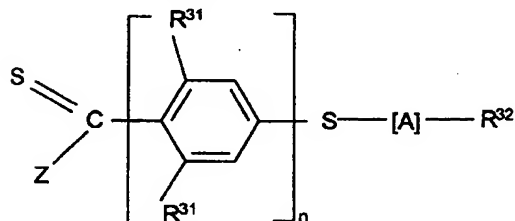
formules dans lesquelles :

- 10 - X représente un atome choisi parmi N, C, P ou Si,
- R²² représente :
- 15 un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
• un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
• un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- 20 ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes
phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes :
alkoxycarbonyl ou aryloxy carbonyl (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy
(-O₂CR), carbamoyl (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyl, alkylarylcarbonyl,
arylcarbonyl, arylalkylcarbonyl, phthalimido, maléimido, succinimido, amidino,
25 guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR),
S-alkyle, S-aryle, organosilyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou
ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide
sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants
cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
- 25 R représentant un groupe alkyle ou aryle,
- Z, R²¹ⁱ, R²³, identiques ou différents, sont choisis parmi :
- 30 • un atome d'hydrogène,
• un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
• un cycle carboné saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
• un hétérocycle saturé ou non, éventuellement substitué,
- 35 • des groupes alkoxycarbonyl ou aryloxy carbonyl (-COOR), carboxy (-COOH),
acyloxy (-O₂CR), carbamoyl (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyl,
alkylarylcarbonyl, arylcarbonyl, arylalkylcarbonyl, phthalimido, maléimido,
succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle,
époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, R représentant un groupe
alkyle ou aryle,

• des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

- 5 - $n > 0$,
 - i varie de 1 à n ,
 - p égale 0, 1 ou 2 selon la valence de X
 de plus,
 - si $X = C$, alors Z n'est pas un groupe S-alkyle ou S-aryle,
 10 - le groupe R^{1i} , avec $i = n$, n'est pas un groupe S-alkyle ou S-aryle,
 - A représente une chaîne polymère comprenant le bloc hydrophobe capable de générer un bloc hydrophile.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, le copolymère à blocs correspond à la formule suivante (III) :



(III)

dans laquelle :

- X représente un atome choisi parmi N, C, P ou Si,
 - R^{32} représente :
 • un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
 20 • un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
 • un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
 ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes
 phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes :
 alkoxycarbonyl ou aryloxy carbonyl ($-\text{COOR}$), carboxy ($-\text{COOH}$), acyloxy
 25 ($-\text{O}_2\text{CR}$), carbamoyl ($-\text{CONR}_2$), cyano ($-\text{CN}$), alkylcarbonyl, alkylarylcarbonyl,
 arylcarbonyl, arylalkylcarbonyl, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino,
 guanidino, hydroxy ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NR}_2$), halogène, allyle, époxy, alkoxy ($-\text{OR}$),
 S-alkyle, S-aryle, organosilyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou
 ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide
 30 sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants
 cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
 R représentant un groupe alkyle ou aryle,

- Z est choisi parmi :

- un atome d'hydrogène,
- un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
- un cycle carboné saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- 5 • un hétérocycle saturé ou non, éventuellement substitué,
- des groupes alkoxycarbonyl ou aryloxycarbonyl (-COOR), carboxy (-COOH),
acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyle,
alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phthalimido, maleimido,
succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle,
- 10 époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, R représentant un groupe
alkyle ou aryle,
- des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels
alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes
polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium
15 quaternaires),

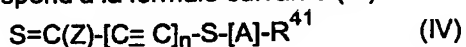
- R³¹, identiques ou différents, sont choisis parmi :

- un atome d'hydrogène,
- un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
- un cycle carboné saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- 20 • un hétérocycle saturé ou non, éventuellement substitué,
- des groupes alkoxycarbonyl ou aryloxycarbonyl (-COOR), carboxy (-COOH),
acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyle,
alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phthalimido, maleimido,
succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle,
- 25 époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, R représentant un groupe
alkyle ou aryle,
- des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels
alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes
polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium
30 quaternaires),
- des groupes SR³²,

- n > 0,

- A représente une chaîne polymère comprenant le bloc hydrophobe capable de générer
le bloc hydrophile.

35 Selon un quatrième mode de réalisation de l'invention, le copolymère à blocs
correspond à la formule suivante (IV):



formule dans laquelle :

- R⁴¹ représente :

- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
- 5 • un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
- un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes
- phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes :
- alkoxycarbonyl ou aryloxy carbonyl (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy
- 10 (-O₂CR), carbamoyl (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyl, alkylarylcarbonyl,
- arylcarbonyl, arylalkylcarbonyl, phthalimido, maléimido, succinimido, amidino,
- guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR),
- S-alkyle, S-aryle, organosilyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou
- ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide
- 15 sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants
- cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

R représentant un groupe alkyle ou aryle,

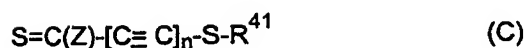
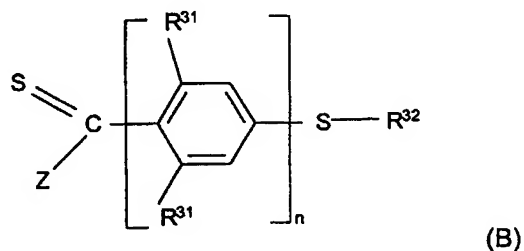
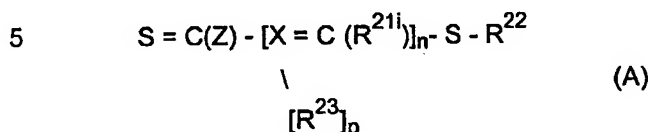
- Z, identiques ou différents, sont choisis parmi :

- un atome d'hydrogène,
- 20 • un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
- un cycle carboné saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- un hétérocycle saturé ou non, éventuellement substitué,
- des groupes alkoxycarbonyl ou aryloxy carbonyl (-COOR), carboxy (-COOH),
- acyloxy (-O₂CR), carbamoyl (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyl,
- 25 alkylarylcarbonyl, arylcarbonyl, arylalkylcarbonyl, phthalimido, maléimido,
- succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle,
- époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, R représentant un groupe
- alkyle ou aryle,
- des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels
- 30 alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes
- polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium
- quaternaires),

- n>0

- A représente une chaîne polymère comprenant le bloc hydrophobe capable de
- 35 générer un bloc hydrophile.

Les polymères (IIa), (IIb), (III) et (IV) peuvent être obtenus en mettant en contact un monomère éthyléniquement insaturé, au moins une source de radicaux libres et au moins un composé de formule (A), (B) ou (C)



Généralement, ces polymères présentent un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

L'obtention des polymères di ou triblocs consiste à répéter une ou deux fois la mise en œuvre du procédé de polymérisation précédemment décrit en utilisant :

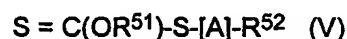
- des monomères différents de la mise en œuvre précédente, et
- à la place du composé de formule (A), (B) ou (C), le polymère à blocs issu de la

mise en œuvre précédente, dit polymère précurseur.

Selon ce procédé de préparation de polymères multiblocs, lorsque l'on souhaite obtenir des polymères à blocs homogènes et non à gradient de composition, et si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est essentiel que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits.

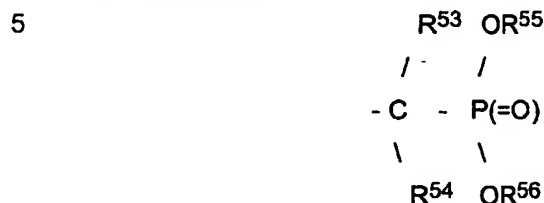
Comme pour le procédé de polymérisation de polymère monobloc, ce procédé de polymérisation de polymères à blocs présente l'avantage de conduire à des polymères à blocs présentant un indice de polydispersité faible. Il permet également de contrôler la masse moléculaire des polymères à blocs.

Selon un cinquième mode de réalisation de l'invention, le polymère mono-, di- ou tri-bloc mis en œuvre correspond à la formule suivante :



formule dans laquelle :

- R^{51} représente :



dans laquelle :

R^{53} , R^{54} , identiques ou non, sont choisis parmi les groupes halogène, = O, =S, -NO₂, -SO₃R, NCO, CN, OR, -SR, -NR₂, -COOR, O₂CR, -CONR₂, -NCOR₂ avec R représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, alcényle, alcynyle, cycloacényle, cycloalcynyle, aryle éventuellement condensé à un hétérocycle aromatique ou non, alkylaryle, aralkyle, hétéroaryle ; ces radicaux peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes identiques ou non, choisis parmi les halogènes, = O, =S, OH, alcoxy, SH, thioalcoxy, NH₂, mono ou di-alkylamino, CN, COOH, ester, amide, CF₃ et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, N, P ; ou parmi un groupe hétérocyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes tels que définis précédemment ;

ou R^{53} et R^{54} forment ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont attachés, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ;

- R^{53} , R^{56} , identiques ou non, représentent un groupe tel que défini ci-dessus pour R ;

ou forment ensemble une chaîne hydrocarbonée en C₂-C₄, éventuellement interrompue par un hétéroatome choisi parmi O, S et N ;

- R^{52} possède la même définition que celle donnée pour R^{53} ;

- A représente un polymère mono-, di- ou tri- bloc.

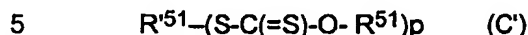
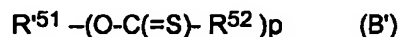
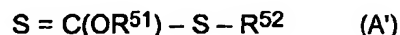
Selon une variante préférée, les groupes R^{53} sont choisis parmi -CF₃,

-CF₂CF₂CF₁₃, CN, NO₂.

Avantageusement R^{54} représente un atome d'hydrogène.

Les radicaux R^{55} et R^{56} identiques ou non, représentent un radical alkyle, de préférence en C₁-C₆.

Les polymères de formule (V) peuvent être obtenus en mettant en contact au moins un monomère éthyléniquement insaturé au moins une source de radicaux libres et au moins un composé de formules suivantes :



formules dans lesquelles :

- R^{51} , R^{51} , identiques ou non, ont la même définition que celle donnée auparavant pour R^{51}
- 10 - R^{52} , R^{52} , identiques ou non, ont la même signification que celle donnée auparavant pour R^{52} .
- p représente un entier compris entre 2 et 10.

Les composés de formule (A') peuvent notamment être obtenus par réaction d'un composé carbonylé de formule $R^{53}-C(=O)-R^{54}$ avec un phosphite de formule
 15 $(R^{55}O)HP(=O)(OR^{56})$. Le composé résultant peut ensuite être mis en contact avec du disulfure de carbone en présence d'un alcoolate, puis avec un halogénure $R^{52}-X$.

Les composés de formules (B'), (C') peuvent être obtenus en mettant en œuvre un principe équivalent, mais à partir de composés polyhydroxylés.

Selon un mode de réalisation particulier, les extrémités dithioesters, thioethers-
 20 thiones, dithiocarbamates et xanthates, peuvent être clivées avant d'être incorporées dans la composition photorésist. Ce clivage peut être mise en œuvre par n'importe quelle technique connue de modification chimique, par exemple celle décrite par Mori et al dans J.Org. Chem, 34, 12, 1969,4170 qui décrit la transformation de l'extrémité xanthate en thiol, celles décrite par Barton et al dans J. Chem. Soc., 1962, 1967 à partir
 25 de Nickel de Raney, par Udding et al. J Org. Chem., 59, 1994, 6671 à partir de Bu_3SnH par Zard et al dans Tetrahedron Letters, 37, 1996, 5877 à partir de propanol pour transformer le xanthate par un atome d'hydrogène.

Dans le cadre de l'invention, les polymères blocs utiles préférés sont des polymères à terminaison dithioester, dithiocarbamate ou xanthate, de préférence
 30 dithioester.

Dans les copolymères à blocs décrits ci dessus, les copolymères à blocs préférés sont ceux qui présentent une absorption faible à des longueurs d'ondes de 248 nm ou 193 nm.

Le solvant utile dans la composition de l'invention est un solvant organique qui
 35 permet de dissoudre tous les constituants de la composition pour obtenir une solution homogène permettant d'obtenir un couche photorésist uniforme. Des solvants utiles

pour l'invention sont par exemple l'acétate de butyle, le xylène, l'acétone, éthylène glycol monométhyl ether, le diglyme, le dichloroéthane; seul ou en mélange.

Le composé photoactif utile dans la composition de l'invention est un composé qui génère une espèce active lors d'une exposition à un rayonnement. Ces composés photoactifs sont en général des générateurs d'acide. Ces composés sont par exemple
5 des sels de diazonium, des triazines perhalométhylés, des sels de diaryliodonium, des sels de triarylsulfonium, des sels de triarylsélénonium, des esters nitrobenzyle. Les contre ions pour ces sels peuvent être le tétrafluoroborate, l'hexafluoroantimonate, l'hexafluoroarsenate, l'hexafluorophosphate, le tosylate, le triflate. On peut aussi utiliser
10 comme composé photoactif des composés sulfonylimides fluorés et sulfonylméthylides fluorés dont le cation associé est constitué par les groupements biaryliodonium, arylsulfonium, arylacylsulfonium, diazonium. Le brevet US 5 554 664 décrits des sels photoactifs constitués d'un anion fluoré de type $(RfSO_2)_3C^-$ ou $(RfSO_2)_2N^-$, Rf représentant un groupe alkyle ou aryle fortement fluoré, par exemple CF_3 , ou C_4F_9 , et
15 d'un cation choisi parmi les composés aromatiques substitués ou non dérivés de ligands arène ou cyclopentadiényle, ou choisi parmi des composés onium basé sur I-, P-, C-, ou S-.

Lorsque la composition de l'invention est destinée à une exposition supérieure à 300 nm, il peut être utile d'utiliser des composés photoactifs tels que décrits
20 précédemment qui sont de plus substitués par des groupes aromatiques afin de modifier leur longueur d'onde d'absorption maximum. On peut aussi ajouter à la composition en plus du composé photoactif un sensibilisateur. Ces sensibilisateurs peuvent être des composés aromatiques polycycliques, par exemple le pyrène, le pérylène, ainsi que les acridines.

25 La composition de l'invention peut contenir des additifs classiques dans le domaine de la lithographie.

Pour obtenir un système microélectronique, la composition de la présente invention est appliquée sur un substrat approprié pour former un film.

Le film ainsi obtenu comprend de l'ordre de 80 à 99,5 % en poids de polymère, le
30 complément étant constitué par le composé photoactif et les additifs classiques.

Le couchage de la composition peut être mis en œuvre par n'importe quelles techniques de couchage connues, par exemple par pulvérisation, couchage à la tournette, couchage au couteau, etc.

Le film peut ensuite être chauffé afin d'éliminer le solvant plus rapidement.

35 On forme ensuite une image sur le film par exposition au rayonnement approprié, de préférence un rayonnement dont la longueur d'onde est soit égale à 248 nm soit égale à 198 nm à travers un masque.

Dans les parties exposées, l'espèce active générée, par réaction avec les groupes latéraux du copolymère à blocs transforme le bloc hydrophobe en bloc hydrophile. Le film, après exposition, peut être chauffé afin d'accélérer la réaction de l'espèce active avec le bloc hydrophobe.

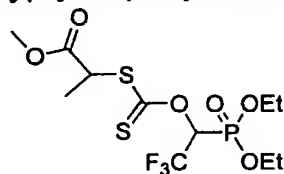
- 5 L'image ainsi formée est ensuite développée au moyen d'une solution aqueuse basique. Par cette opération, le polymère comprenant maintenant des blocs hydrophiles est éliminé.

On obtient ainsi une image ayant une résolution élevée.

EXEMPLES

10

Exemple 1 : Synthèse d'un poly(styrène) en présence du xanthate de formule 1 :



- 15 2 g ($5,02 \cdot 10^{-3}$ mol) de xanthate 1 et 5,24 g de styrène ($5,02 \cdot 10^{-2}$ mol) sont placés dans un tube de Carius. Trois cycles de 'congélation-vide-retour à l'ambiante' sont effectués sur le contenu du tube. Le tube est ensuite scellé sous vide à la flamme, puis le tube est placé dans un bain thermostatté à 125°C pendant 48 heures. Le tube est ensuite refroidi, ouvert et son contenu est analysé par GPC (THF) :

- 20 $M_n = 960$ g/mol.
 $M_w/M_n = 1.13$
 Conversion = 91%

Le brut réactionnel est ensuite précipité dans l'éther et séché sous vide.

25

Exemple 2 : Synthèse d'un copolymère dibloc poly(styrène)-b-poly(4-acétoxystyrène) :

- 30 Dans un ballon en verre surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique, 0,2 g du polystyrène de l'exemple 1 sont dissous dans une solution contenant 10,2 mg de 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile), 3,38 g ($2,08 \cdot 10^{-2}$ mol) de 4-acétoxystyrène et 4 ml de xylène. Le mélange est chauffé à 100°C. Toutes les 10 heures, 10,2 mg de 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile) sont ajoutés. La réaction est stoppée après 50 heures. Le brut réactionnel est ensuite analysé par GPC (THF):

35

Mn=13200 g/mol
 Mw/Mn=1.21
 Conversion= 81%

- 5 Le brut réactionnel est ensuite précipité dans l'éther et séché sous vide.

Exemple 3: Synthèse d'un copolymère dibloc poly(styrène)-b-poly(p-tert-butoxycarbonyloxy)styrene :

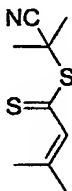
- 10 Dans un ballon en verre surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique, 0,2 g du polystyrène de l'exemple 1 sont dissous dans une solution contenant 10,2 mg de 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile), 4,59 g de p-tert-butoxycarbonyloxystyrène et 5 ml de toluène. Le mélange est chauffé à 100°C. Toutes les 10 heures, 10,2 mg de 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile) sont ajoutés. La réaction est stoppée après 50
- 15 heures. Le brut réactionnel est ensuite analysé par GPC (THF):

Mn=19200 g/mol
 Mw/Mn=1,20
 Conversion= 89%

20

Le brut réactionnel est ensuite précipité dans l'éther et séché sous vide.

- Exemple 4: Synthèse d'un polyméthacrylate de méthyle en présence du**
- 25 **dithioester 2 de formule :**



- 1 g ($5 \cdot 10^{-3}$ mol) de dithioester 2, 0,4 g d'azobisisobutyronitrile, 5 g de MMA ($5 \cdot 10^{-2}$ mol) et 3 g de toluène sont placés dans un tube de Carius. Trois cycles de 'congélation-vide-retour à l'ambiante' sont effectués sur le contenu du tube. Le tube est ensuite scellé sous vide à la flamme, puis le tube est placé dans un bain thermostatté à 60°C pendant 20 heures. Le tube est ensuite refroidi, ouvert et son contenu est analysé par GPC (THF) :
- 30

Mn=940 g/mol.
Mw/Mn=1,17
Conversion=93%

Le brut réactionnel est ensuite précipité dans le pentane et séché sous vide.

5

Exemple 5: Synthèse d'un dibloc polyméthacrylate de méthyle-b-polyméthacrylate de t-butyle :

- 10 0,4 g de PMMA de l'exemple 4 sont placés dans un tube de Carius en présence de 5,43 g de méthacrylate de t-butyle, 35 mg d'AIBN et 3 g de toluène. Trois cycles de 'congélation-vide-retour à l'ambiante' sont effectués sur le contenu du tube. Le tube est ensuite scellé sous vide à la flamme, puis le tube est placé dans un bain thermostatté à 60°C pendant 20 heures. Le tube est ensuite refroidi, ouvert et son contenu est analysé
- 15 par GPC (THF) :

Mn=12100 g/mol.
Mw/Mn=1,19
Conversion=95%

20

Le brut réactionnel est ensuite précipité dans l'éther et séché sous vide.

Exemple 7 : Photorésist obtenu à partir d'un dibloc polyméthacrylate de méthyle-b-polyméthacrylate de t-butyle

25

- Le polymère de l'exemple 5 est dissous dans le diglyme à 20% d'extrait sec. Le catalyseur utilisé est l'hexafluoroarsenate de triphenylsulfonium, à hauteur de 20% en poids par rapport au polymère. Un film de resist est déposé sur un substrat de silicium par spin-coating à 3000 tr/mn. Le film est chauffé à 100°C pendant 30 minutes, et
- 30 exposé à travers un masque de quartz sous UV (dose de 55mJ/cm²). Le film est recuit à 100°C pendant 20 secondes et développé par une base aqueuse pour donner des images positives de très bonne résolution.

Exemple 8 : Photorésist obtenu à partir d'un copolymère dibloc poly(styrène)-b-poly(p-tert-butoxycarbonyloxy)styrene

35

Le polymère de l'exemple 3 est dissous dans un mélange de diglyme et de 1,1,2,2-dichloroethane à 30 % d'extrait sec. Le catalyseur utilisé est l'hexafluoroarsenate de diphenyliodonium, à hauteur de 20% en poids par rapport au polymère. Une faible

quantite de perylène est également ajoutée. Un film de resist est déposé sur un substrat de silicium par spin-coating à 2500 tr /mn. Le film est chauffé à 100°C pendant 10 minutes, et exposé à un rayonnement UV de 365 nm (dose de 25mJ/cm²). Le film est recuit à 100°C pendant 2 minutes. Une analyse UV montre le clivage total des

5 groupements pendants sous l'effet du rayonnement.

REVENDEICATIONS

1. Composition photosensible pour photorésist comprenant un copolymère à blocs hydrophobes dont au moins un bloc est un bloc hydrophobe capable de générer un bloc hydrophile et comprenant à son extrémité un groupe choisi parmi les dithioesters, thioethers-thiones, dithiocarbamates et xanthates, et un composé photoactif capable de générer sous l'effet d'un rayonnement une espèce active réagissant avec le bloc hydrophobe pour générer le bloc hydrophile.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le bloc hydrophobe comprend des groupes latéraux qui sous l'action de l'espèce active sont libérés en générant le bloc hydrophile.

3. Composition selon les revendications 1 ou 2 dans laquelle le copolymère à blocs est un copolymère diblocs dont les deux blocs sont des blocs hydrophobes capables de générer des blocs hydrophiles.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle le bloc hydrophobe capable de générer un bloc hydrophile sous l'effet de l'espèce active peut être obtenu à partir d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé choisi parmi les esters (meth)acryliques et les alcoxystyrènes.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le copolymère à blocs comprend de plus un bloc hydrophobe qui ne génère pas de bloc hydrophile sous l'action de l'espèce active.

6. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le copolymère à blocs présente un indice de polydispersité inférieur à 2.

7. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le composé photoactif est un générateur d'acide.

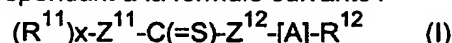
8. Composition selon la revendication 7 dans laquelle le générateur d'acide est choisi parmi des sels de diazonium, des triazines perhalométhylés, des sels de diaryliodonium, des sels de triarylsulfonium, des sels de triarylsélénonium, des esters nitrobenzyle.

9. Composition selon la revendication 7 dans laquelle le générateur d'acide est choisi parmi les composés ioniques sulfonylimides fluorés et sulfonylméthylides fluorés dont le cation associé est constitué par les groupements biaryliodonium, arylsulfonium, arylacysulfonium, diazonium.

10. Composition selon la revendication 1 qui comprend de plus un solvant organique permettant de former une composition homogène.

11. Composition selon la revendication 1 dans laquelle la quantité de copolymère à blocs est comprise entre 10 et 40 % en poids de composition.

12. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le copolymère à blocs correspondant à la formule suivante :



5 formule dans laquelle :

- Z^{11} représente C, N, O, S ou P,

- Z^{12} représente S

- R^{11} et R^{12} , identiques ou différents, représentent :

. un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,

10 ou

. un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,

ou

. un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,

ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes

15 phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes :

alkoxycarbonyl ou aryloxy carbonyl ($-COOR$), carboxy ($-COOH$), acyloxy

($-O_2CR$), carbamoyl ($-CONR_2$), cyano ($-CN$), alkylcarbonyl,

alkylarylcarbonyl, arylcarbonyl, arylalkylcarbonyl, phthalimido, maléimido,

succinimido, amidino, guanidino, hydroxy ($-OH$), amino ($-NR_2$), halogène,

20 allyle, époxy, alkoxy ($-OR$), S-alkyle, S-aryle, les groupes présentant un

caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides

carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde

d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium

quaternaires),

25 R représentant un groupe alkyle ou aryle,

- x correspond à la valence de Z^{11} ou bien

- x vaut 0 et dans ce cas, Z^{11} représente un radical phényle, alcène, ou alcyne,

éventuellement substitué par un groupe alkyle ; acyle ; aryle ; alcène ou alcyne

éventuellement substitué ; un cycle carboné éventuellement substitué, saturé,

30 insaturé, ou aromatique ; un hétérocycle éventuellement substitué, saturé ou

insaturé ; des groupes alkoxycarbonyl ou aryloxy carbonyl ($-COOR$) ; carboxy

($-COOH$) ; acyloxy ($-O_2CR$) ; carbamoyl ($-CONR_2$) ; cyano ($-CN$) ;

alkylcarbonyl ; alkylarylcarbonyl ; arylcarbonyl ; arylalkylcarbonyl ;

phthalimido ; maléimido ; succinimido ; amidino ; guanidino ; hydroxy ($-OH$) ; amino

35 ($-NR_2$) ; halogène ; allyle ; époxy ; alkoxy ($-OR$), S-alkyle ; S-aryle ; des groupes

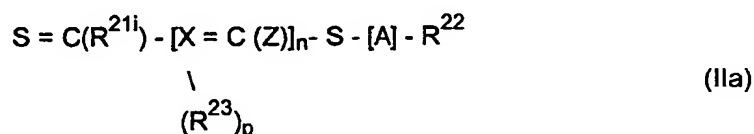
présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides

carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde

d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires) ;

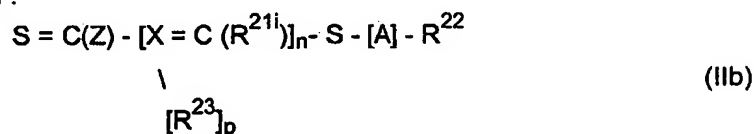
- A représente une chaîne polymère comprenant le bloc hydrophobe capable de générer un bloc hydrophile.

5 **13.** Composition selon la revendication dans laquelle le copolymère à blocs correspond aux formules suivantes :



10

et/ou :



15

formules dans lesquelles :

- X représente un atome choisi parmi N, C, P ou Si,

- R^{22} représente :

- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
 - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
 - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes : alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy
- (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle,
 - aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phthalimido, maléimido, succinimido, amidino,
 - guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR),
 - S-alkyle, S-aryle, organosilyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide
 - sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants
 - cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

25

30

R représentant un groupe alkyle ou aryle,

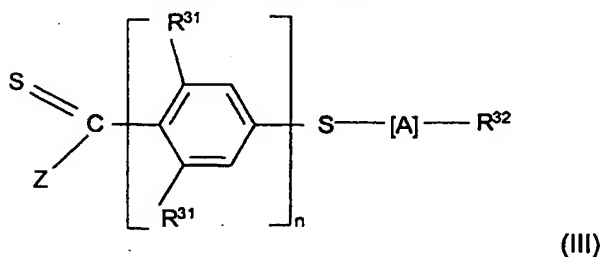
- Z, R^{21i} , R^{23} , identiques ou différents, sont choisis parmi :

- un atome d'hydrogène,
- un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
- un cycle carboné saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- un hétérocycle saturé ou non, éventuellement substitué,

35

- des groupes alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, phthalimido, maléimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle,
- 5 époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, R représentant un groupe alkyle ou aryle,
- des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
- 10 - n > 0,
- i varie de 1 à n,
- p égale 0, 1 ou 2 selon la valence de X de plus,
- 15 - si X = C, alors Z n'est pas un groupe S-alkyle ou S-aryle,
- le groupe R¹ⁱ, avec i = n, n'est pas un groupe S-alkyle ou S-aryle,
- A représente une chaîne polymère comprenant le bloc hydrophobe capable de générer un bloc hydrophile.

20 14. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le copolymère à blocs correspond à la formule suivante :



dans laquelle :

- X représente un atome choisi parmi N, C, P ou Si,
- 25 - R³² représente :
 - un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
 - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
 - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- 30 ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes : alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl,

arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants

5

cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

R représentant un groupe alkyle ou aryle,

- Z est choisi parmi :

- un atome d'hydrogène,
- 10 • un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
- un cycle carboné saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- un hétérocycle saturé ou non, éventuellement substitué,
- des groupes alkoxycarbonyl ou aryloxycarbonyl (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyle,
- 15 alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, R représentant un groupe alkyle ou aryle,
- des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
- 20

- R³¹, identiques ou différents, sont choisis parmi :

- un atome d'hydrogène,
- 25 • un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
- un cycle carboné saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- un hétérocycle saturé ou non, éventuellement substitué;
- des groupes alkoxycarbonyl ou aryloxycarbonyl (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyle,
- 30 alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, R représentant un groupe alkyle ou aryle,
- des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
- 35

- des groupes SR^{32} ,

- $n > 0$,

- A représente une chaîne polymère comprenant le bloc hydrophobe capable de générer le bloc hydrophile.

5

15. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le copolymère à blocs correspond à la formule suivante :



10

formule dans laquelle :

- R^{41} représente :

- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
 - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
 - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes : alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl ($-COOR$), carboxy ($-COOH$), acyloxy ($-O_2CR$), carbamoyl ($-CONR_2$), cyano ($-CN$), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy ($-OH$), amino ($-NR_2$), halogène, allyle, époxy, alkoxy ($-OR$), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants

15

20

25

R représentant un groupe alkyle ou aryle,

- Z, identiques ou différents, sont choisis parmi :

- un atome d'hydrogène,
- un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
- un cycle carboné saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- un hétérocycle saturé ou non, éventuellement substitué,
- des groupes alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl ($-COOR$), carboxy ($-COOH$), acyloxy ($-O_2CR$), carbamoyl ($-CONR_2$), cyano ($-CN$), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy ($-OH$), amino ($-NR_2$), halogène, allyle, époxy, alkoxy ($-OR$), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, R représentant un groupe alkyle ou aryle,

30

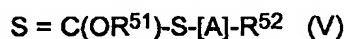
35

- des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

5 - $n > 0$

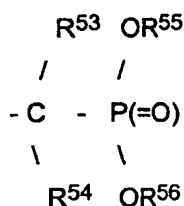
- A représente une chaîne polymère comprenant le bloc hydrophobe capable de générer un bloc hydrophile.

10 **16.** Composition selon la revendication 1 dans laquelle le copolymère à blocs correspond à la formule suivante :



formule dans laquelle :

15 - R^{51} représente :



20

dans laquelle :

R^{53} , R^{54} , identiques ou non, sont choisis parmi les groupes halogène, = O, =S, -NO₂, -SO₃R, NCO, CN, OR, -SR, -NR₂, -COOR, O₂CR, -CONR₂, -NCOR₂ avec R représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalcényle, cycloalcynyle, aryle éventuellement condensé à un hétérocycle aromatique ou non, alkylaryle, aralkyle, hétéroaryle ; ces radicaux peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes identiques ou non, choisis parmi les halogènes, = O, =S, OH, alcoxy, SH, thioalcoxy, NH₂, mono ou di-alkylamino, CN, COOH, ester, amide, CF₃ et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, N, P ; ou parmi un groupe hétérocyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes tels que définis précédemment ;

ou R^{53} et R^{54} forment ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont attachés, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ;

35 - R^{53} , R^{56} , identiques ou non, représentent un groupe tel que défini ci-dessus pour R ; ou forment ensemble une chaîne hydrocarbonée en C₂-C₄, éventuellement interrompue par un hétéroatome choisi parmi O, S et N ;

- R⁵² possède la même définition que celle donnée pour R⁵³ ;
- A représente une chaîne polymère comprenant le bloc hydrophobe capable de générer un bloc hydrophile.

5 **17.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle les extrémités du copolymère à blocs choisi parmi les dithioesters, thioethers-thiones, dithiocarbamates et xanthates sont clivées avant d'être incorporées dans la composition photorésist.

10 **18.** Composition selon la revendication 18 dans laquelle les extrémités extrémités du copolymère à blocs choisi parmi les dithioesters, thioethers-thiones, dithiocarbamates et xanthates sont transformées en atome d'hydrogène.

19. Système comprenant un substrat et un film susceptible d'être obtenu à partir de la composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications précédentes.

15



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2809829

N° d'enregistrement
nationalFA 590052
FR 0007145

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A, D	WO 98 58974 A (CHARMOT DOMINIQUE ; CORPART PASCALE (FR); MICHELET DANIEL (FR); ZAR) 30 décembre 1998 (1998-12-30) * le document en entier *	1-19	G03F7/004 C08L53/00
A	TURNER S R, BLEVINS R W: "PHOTOINITIATED BLOCK COPOLYMER FORMATION VIA THE "LIVING" DITHIOCARBAMATE FREE RADICAL TECHNIQUE" POLYMER PREPRINTS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, DIV. POL. CHEM., vol. 29, no. 2, septembre 1988 (1988-09), pages 6-7, XP000986419 * le document en entier *	1-19	
A	OKAWARA M ET AL: "SYNTHESES AND PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF POLYMERS CONTAINING DITHIOCARBAMATE AND XANTHATE GROUPS AND THEIR MODEL COMPOUNDS" BULLETIN OF THE TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY, JP, TOKYO, no. 78, 1966, pages 1-16, XP002049822 ISSN: 0366-3736 * abrégé *	1-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			G03F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 février 2001		Fiocco, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.